

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08222368
PUBLICATION DATE : 30-08-96

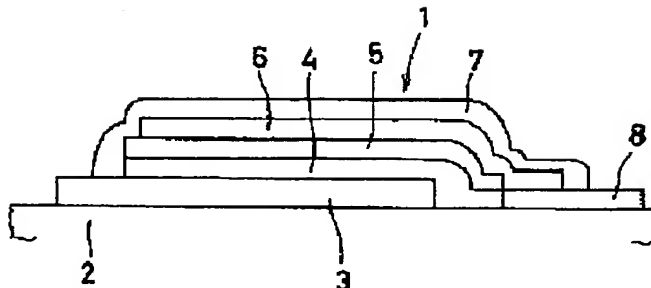
APPLICATION DATE : 14-02-95
APPLICATION NUMBER : 07025632

APPLICANT : ULVAC JAPAN LTD;

INVENTOR : UKISHIMA YOSHIYUKI;

INT.CL. : H05B 33/04 B05D 7/00 B05D 7/24
B32B 27/00 C08G 18/32 H05B 33/10
H05B 33/26

TITLE : ORGANIC ELECTROLUMINESCENT
ELEMENT, ITS MANUFACTURE, AND
MANUFACTURING DEVICE



ABSTRACT : PURPOSE: To prevent corrosion of a cathode using a protective film excellent in water and heat resistance and in durability so as to extend the life of an organic electroluminescent element comprising an anode, an organic-compound film and a cathode all provided on a substrate by forming the specific protective film over the cathode.

CONSTITUTION: In an organic electroluminescent element which comprises an anode 3, an organic-compound film 4 [e.g. a film of N, N'-diphenyl-N, N'-bis (3-methylphenyl) 1,1'-biphenyl 4, 4'-diamine] serving as a hole transport layer, and a cathode 6, all provided on a substrate 2, a polyurea protective film 7 is formed over the cathode. The protective film 7 is formed by vaporizing a polyurea-forming monomer (e.g. 4,4'-diaminodiphenylmethane and 4,4'- diphenylmethane diisocyanate) in a vacuum, evaporating and polymerizing it on the cathode to form a polyurea film, and then crosslinking the polyurea by application of ultraviolet rays.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-222368

(43) 公開日 平成8年(1996)8月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/04			H 0 5 B 33/04	
B 0 5 D 7/00			B 0 5 D 7/00	H
7/24	3 0 2		7/24	3 0 2 T
B 3 2 B 27/00			B 3 2 B 27/00	B
C 0 8 G 18/32	NDT		C 0 8 G 18/32	NDT

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-25632

(22) 出願日 平成7年(1995)2月14日

(71) 出願人 000231464

日本真空技術株式会社

神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地

(72) 発明者 浮島 禎之

茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真

空技術株式会社筑波超材料研究所内

(74) 代理人 弁理士 北村 欣一 (外2名)

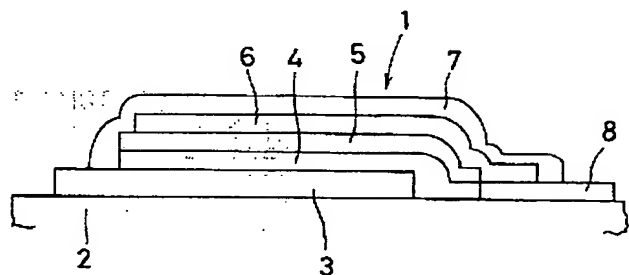
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子、その製造方法並びにその製造装置

(57) 【要約】

【目的】 陰極の腐食による素子の劣化を防止した長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子の提供。

【構成】 基板上に陽極、有機化合物膜、陰極で構成された有機エレクトロルミネッセンス素子において、該素子の陰極上にポリ尿素保護膜を形成したことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【効果】 陰極の上にポリ尿素保護膜が形成されているので、陰極の腐食を耐水性、耐熱性、耐久性に優れたポリ尿素保護膜で防止することが出来るから、陰極の腐食による有機エレクトロルミネッセンス素子の劣化を防止する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に陽極、有機化合物膜、陰極で構成された有機エレクトロルミネッセンス素子において、該素子の陰極上にポリ尿素保護膜を形成したことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 前記有機化合物膜は少なくとも発光層を備えた膜であることを特徴とする請求項第1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 真空中でポリ尿素原料モノマーを蒸発させ、これを基板上に陽極、有機化合物膜、陰極で構成された有機エレクトロルミネッセンス素子の陰極上で蒸着重合させて、ポリ尿素膜を形成した後、該ポリ尿素に紫外線照射で架橋させてポリ尿素保護膜を形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の形成方法。

【請求項4】 前記有機化合物膜は少なくとも発光層を備えた膜であることを特徴とする請求項第3項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項5】 前記ポリ尿素原料モノマーはジアミンモノマーと、ジイソシアナートモノマーであることを特徴とする請求項第3項または第4項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項6】 真空中で色素を蒸発させる色素蒸発源と、有機化合物の原料モノマーを蒸発させる有機化合物蒸発源と、各蒸発源からの原料の蒸着で少なくとも発光層を備えた膜が形成される基板とを互いに対向して配置した成膜室と、基板上の少なくとも発光層を備えた膜の上に陰極材料を蒸発させる陰極材蒸発源を配置した陰極形成室と、陰極上にポリ尿素的原料モノマーを蒸発させる蒸発源を配置した保護膜形成室と、陰極上のポリ尿素膜に紫外線を照射する紫外線源を配置した紫外線処理室とをゲートバルブを介して連設したことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子、その製造方法並びにその製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、この種の有機エレクトロルミネッセンス素子（以下有機EL素子という）としては、

1. 陽極（金属）／正孔輸送層／発光層／陰極（金属）
2. 陽極／発光層／電子輸送層／陰極
3. 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
4. 陽極／発光層／陰極

のような積層型の有機EL素子が知られている。

【0003】そして、積層型の有機EL素子としては、特開平3-274693号公報で「発光層材料もしくは電荷注入層材料としてエレクトロルミネッセンスの発光層機能、電荷輸送機能及び電荷注入機能の少なくとも一つを有す

る膜厚0.5 μ m以下の重合体薄膜を用いた有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子」が開示されており、また、特開平6-243966号公報で「基板上に形成された有機EL素子において、該有機EL素子の有機薄膜が原料モノマーの蒸着重合法で形成された高分子膜またはオリゴマー膜から成る発光層である有機EL素子」が開示されている。

【0004】そして、発光層、電子輸送層等の有機化合物膜はスピンコート、ディッピング等の湿式法、或いは真空蒸着法で薄膜化され、その発光特性について種々研究されている。

【0005】現在駆動電圧が10V以下で数万cd/m²の輝度を有する有機EL素子が開発され、発光特性としては実用化レベルに達している。

【0006】しかし、素子駆動時の劣化が著しく、陰極の腐食や有機化合物の結晶化等を引き起こすことが問題となっている。

【0007】そこで、これらの問題を解決するための手段として、陰極の酸化を保護するための材料の研究が進められており、例えば、MgO、CaO等の酸化金属、或いは無定形シリカ等の材料が知られている。

【0008】MgO、CaO等の酸化金属を用いて保護し、更にEL素子全体を封止する方法としては、特開平5-89959号公報で「互いに対向する2つの電極間に蛍光性の有機固体からなる発光層が少なくとも介在してなる積層構造体を有する有機EL素子の前記積層構造体の外表面に、電気絶縁性無機化合物からなる保護層を設けた後、この保護層の外側に、電気絶縁性ガラス、電気絶縁性高分子化合物および電気絶縁性気密流体からなる群より選択される1つからなるシールド層を設けた有機EL素子の封止方法」が開示されている。

【0009】また、無定形シリカを用いて保護する方法としては、特開平5-335080号公報で「少なくとも一方が透明である陽極と陰極の間に少なくとも一種の有機化合物を含む電界発光物質層を設けた有機薄膜電界発光素子に無定形シリカ保護層を形成した電界発光素子」が開示されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 前記従来の有機EL素子の陰極材料としては、電子がより容易に注入出来るように、仕事関数の小さい金属が用いられており、リチウムのようなアルカリ金属、或いはマグネシウム、カルシウムのようなアルカリ土類金属が効果的であるとされている。

【0011】しかし、これらアルカリ金属、アルカリ土類金属は活性なために、経時的に大気中の水分や酸素と反応して、陰極としての性能を著しく劣化させるという問題がある。

【0012】また、前記特開平5-89959号公報で開示されている有機EL素子の封止方法の場合には、MgOの蒸発

温度が600℃と高いために蒸着粒子による熱ダメージで有機層が劣化したり、基板温度を200～300℃にしないと緻密なMgO膜が出来ないという問題がある。

【0013】また、前記特開平5-335080号公報で開示されている電界発光素子の場合、モノクロシランを用いたRFプラズマCVD法で作製するために装置コストが高いという問題がある。

【0014】本発明は、前記問題点を解消し、陰極の不安定性がなく、長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法とその製造装置を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、基板上に陽極、有機化合物膜、陰極で構成された有機エレクトロルミネッセンス素子において、該素子の陰極上にポリ尿素保護膜を形成したことを特徴とする。

【0016】また、前記有機化合物膜を少なくとも発光層を備えた膜としてもよい。

【0017】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の形成方法は、真空中でポリ尿素原料モノマーを蒸発させ、これを基板上に陽極、有機化合物膜、陰極で構成された有機エレクトロルミネッセンス素子の陰極上で蒸着重合させて、ポリ尿素膜を形成した後、該ポリ尿素膜に紫外線照射で架橋させてポリ尿素保護膜を形成することを特徴とする。

【0018】また、前記有機化合物膜を少なくとも発光層を備えた膜としてもよい。

【0019】また、前記ポリ尿素原料モノマーはジアミンモノマーと、ジイソシアナートモノマーとしてもよい。

【0020】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造装置は、真空中で色素を蒸発させる色素蒸発源と、有機化合物の原料モノマーを蒸発させる有機化合物蒸発源と、各蒸発源からの原料の蒸着で少なくとも発光層を備えた膜が形成される基板とを互いに対向して配置した成膜室と、基板の少なくとも発光層を備えた膜の上に陰極材料を蒸発させる陰極材蒸発源を配置した陰極形成室と、陰極上にポリ尿素的原料モノマーを蒸発させる蒸発源を配置した保護膜形成室と、陰極上のポリ尿素膜に紫外線を照射する紫外線源を配置した紫外線処理室とをゲートバルブを介して建設したことを特徴とする。

【0021】

【作用】真空中でポリ尿素原料モノマーを蒸発させると原料モノマーは基板上に構成された陰極上に蒸着し、蒸着した保護膜の原料モノマーは重合してポリ尿素膜を形成する。

【0022】陰極上に形成されたポリ尿素膜は低分子量のオリゴマー膜であるため、紫外線を照射することにより架橋し、網目構造状の高分子化したポリ尿素膜とな

り、耐水性、耐熱性、耐久性の優れた保護膜となる。

【0023】

【実施例】まず、有機EL素子の構造について説明する。該有機EL素子の構造としては、陽極（ITO）／発光層／陰極のような有機化合物膜が発光層（高分子膜或いはオリゴマー膜から成る）のみの単層構造の場合、陽極／正孔輸送層／発光層／陰極、または陽極／発光層／電子輸送層／陰極のような有機化合物膜が正孔輸送層と発光層、或いは発光層と電子輸送層の2層構造の場合、陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極の3層構造の場合がある。

【0024】ここで、有機化合物膜の正孔輸送層としては、例えばN、N'-ジフェニル-N、N'-ビス（3-メチルフェニル）1，1'-ビフェニル4，4'-ジアミン（以下TPDという）に代表される正孔輸送能を持つ低分子色素を蒸着法により形成した薄膜や正孔輸送性の分子構造を有する高分子膜（ポリアミド、ポリイミド、ポリアゾメチン等）を蒸着重合法により形成した薄膜が用いられ、また正孔輸送性の低分子色素を高分子薄膜中に蒸着分散させたものでもよい。

【0025】また、発光層としては、例えば8-オキシキノリノアルミニウム錯体（以下Alq₃という）に代表される発光性色素を蒸着法により形成した薄膜やスチルベン、オキサジアゾール等の共役系構造を有する高分子膜（ポリ尿素、ポリイミド、ポリオキサジアゾール等）を蒸着重合法により形成した薄膜が用いられ、また発光性色素を高分子薄膜中に蒸着分散させたものでもよい。

【0026】更に、電子輸送層としては、例えばAlq₃やオキサジアゾール誘導体の蒸着薄膜が用いられ、またアントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体の薄膜も用いることが出来る。

【0027】次に、本発明の具体的実施例について説明する。

【0028】図1は本発明の2層構造の有機EL素子の構造を示すもので、有機EL素子1は、例えば無アルカリガラスから成る基板2、例えばITO膜から成る陽極3、正孔輸送層（または発光層）4、発光層（または電子輸送層）5、例えばMg-Ag合金から成る陰極6は、ポリ尿素保護膜7、Agから成る取出電極8で構成されている。図2は本発明の有機EL素子を製造するために用いる装置の1例を示すものであり、陽極形成装置は含まないものである。図中、11は酸素プラズマ処理室、12は正孔輸送層、発光層、電子輸送層等の有機化合物膜の成膜室、13は陰極形成室、14は保護膜形成室、15は紫外線処理室を示す。そして酸素プラズマ処理室11、成膜室12、陰極形成室13、保護膜形成室14、紫外線処理室15の各室間を開閉自在のゲートバルブ16で仕切るようにすると共に、各室内に基板2を搬送するトレー式の搬送系17を配設した。

5

【0029】酸素プラズマ処理室11内を真空ポンプ等の真空排気系18に接続すると共に、酸素プラズマ処理室11内にはITO膜にプラズマ処理を施す銅製のRF電極19を配設した。

【0030】成膜室12内を真空ポンプ等の真空排気系20に接続し、成膜室12内の下方の一方にTPD、Alq₃等の色素原料Tをその周囲に巻回したヒーター21(a、b)で所定温度に加熱し、蒸発させるアルミナ製の色素蒸発源22(a、b)を2個並設すると共に、成膜室12内の下方の他方に蒸着重合高分子膜の原料モノマーU、Vを赤外線ランプ23で所定温度に加熱し、蒸発させるガラス製または金属製の有機物蒸発源24、25を配設し、成膜室12内の上方に色素蒸発源22、蒸発源24、25に対向させて有機化合物膜を成膜すべき基板2を配設すると共に、基板2の裏面側に基板2上に成膜された高分子膜を加熱するシースヒーター26を配設した。

【0031】また、基板2と色素蒸発源22(a、b)との間にシャッター27(a、b)を、また基板2と有機物蒸発源24、25との間にシャッター28を夫々配設した。また、有機物蒸発源24、25内に夫々熱電対29、30を配設した。

【0032】陰極形成室13内を真空ポンプ等の真空排気系31に接続し、陰極形成室13内の下方の一方に陰極4の一方の原料W(原料WはMg)をその周囲に巻回したヒーター32で所定温度に加熱し、蒸発させるアルミナ製の陰極材料蒸発源33を配設すると共に、陰極形成室13内の下方の他方に陰極4の他方の原料X(原料XはAg)を所定温度に加熱し、蒸発させるタングステン製またはモリブデン製のポートから成る陰極材料蒸発源34を配設した。

【0033】また、基板2と陰極材料蒸発源33との間にシャッター35を、また基板2と陰極材料蒸発源34との間にシャッター36を夫々配設した。

【0034】保護膜形成室14内を真空ポンプ等の真空排気系37に接続し、保護膜形成室14内の下方にポリ尿素膜の原料モノマーY、Z(原料Yはジアミンモノマー、原料モノマーZはジイソシアナートモノマー)を赤外線ヒーター38で所定温度に加熱し、蒸発させるガラス製または金属製の保護膜蒸発源39、40を配設した。

【0035】また、基板2と保護膜蒸発源39、40との間にシャッター41を夫々配設した。また、基板2近傍に保護膜の水晶振動式膜厚モニター42を配設した。また、保護膜蒸発源39、40内に夫々熱電対43、44を配設した。

【0036】紫外線処理室15内を真空ポンプ等の真空排気系45に接続し、紫外線処理室15内に紫外線を照射して低分子のポリ尿素を架橋し、高分子化させてポリ尿素保護膜とする紫外線ランプ46を配設した。

6

【0037】尚、図中、47は有機物蒸発源24、25間に設けた仕切り板、48は保護膜蒸発源39、40間に設けた仕切り板を夫々示す。

【0038】次に図2に示す装置を用いて図1に示す有機EL素子の製造例を比較例とともに説明する。

【0039】実施例1

本実施例は正孔輸送層をTPD膜とし、発光層をAlq₃膜とし、その成膜を成膜室12内の蒸発源を2個の並設せる色素蒸発源22(a、b)を用いて行うこととした。

【0040】まず、イソプロパノール中で煮沸洗浄した縦100mm×横100mm×厚さ1.1mmガラス基板(平岡特殊硝子株式会社、商品名コーニング7059)2上に1000Å(0.1μm)のITO(In₂O₃-10wt%SnO₂)膜をスパッタリング法により形成した。

【0041】次に、各室間のゲートバルブ16を閉じた状態で基板2を酸素プラズマ処理室11内に仕込み、搬送系17に取付けた後、酸素プラズマ処理室11内を真空排気系18により圧力6.65Pa(0.05Torr)を維持した状態でRF電極19により50Wで、酸素ガス分圧1.33Pa(0.01Torr)で、基板2に酸素プラズマ処理を施した。

【0042】酸素プラズマ処理室11と成膜室12との間のゲートバルブ16を開き、酸素プラズマ処理を施した基板2を成膜室12内に搬送系17で搬送した後、酸素プラズマ処理室11と成膜室12との間のゲートバルブ16を閉じた。

【0043】そして、成膜室12内を真空排気系20により圧力6.65×10⁻⁴Pa(5×10⁻⁶Torr)を維持した状態でヒーター21aで色素蒸発源22a内の色素原料TのTPDを220℃に加熱し、所定の蒸発レートに設定した後、シャッター27aの開閉操作によりTPDを蒸発させて基板2のITO膜3上に正孔輸送層4として膜厚500Å(0.05μm)のTPDを堆積した。

【0044】続いて、TPDの正孔輸送層4の形成と同様にヒーター21bで色素蒸発源22b内の色素原料TのAlq₃を250℃に加熱し、所定の蒸発レートを設定した後、シャッター27bの開閉操作によりAlq₃を蒸発させて正孔輸送層4上に発光層5として膜厚500Å(0.05μm)のAlq₃を堆積した。

【0045】次に、成膜室12と陰極形成室13との間のゲートバルブ16を開き、正孔輸送層4と発光層5を成膜した基板2を陰極形成室13内に搬送系17で搬送した後、成膜室12と陰極形成室13との間のゲートバルブ16を閉じた。

【0046】そして、陰極形成室13内を真空排気系31により圧力1.33×10⁻⁴Pa(1×10⁻⁶Torr)を維持した状態で、ヒーター32で蒸発源33内のMgを450~480℃に加熱すると共に、蒸発源34内のAgを650~700℃に加熱し、Mg:Ag=10:1の原子比になるように夫々の蒸発レートを設定後、シャッター35並びにシャッ

7

ター36の開閉操作によりMgとAgを蒸発させて発光層5上に膜厚2000Å(0.2μm)のMg-Agから成る陰極6を堆積した。

【0047】次に、陰極形成室13と保護膜形成室14との間のゲートバルブ16を開き、陰極6を形成した基板2を保護膜形成室14内に搬送系17で搬送した後、陰極形成室13と保護膜形成室14との間のゲートバルブ16を閉じた。

【0048】そして、保護膜形成室14内を真空排気系37により圧力 1.33×10^{-3} Pa(1×10^{-5} Torr)を維持した状態で、蒸発源39内の原料モノマーY(4,4'-ジアミノジフェニルメタン:以下MDAという)の温度を熱電対43で測定しながらヒーター38で100℃に加熱すると共に、蒸発源40内の原料モノマーZ(4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート:以下MDIという)の温度を熱電対44で測定しながらヒーター38で70℃に加熱し、MDA:MDIのモノマー組成比が1:1なるように夫々の蒸発レートを設定後、シャッター41の開閉操作によりMDAとMDIを蒸発させて、膜厚モニター42により陰極6上に300Å(0.03μm)/分の析出速度で膜厚10000Å(1μm)に堆積させた後、陰極6上で重合させてポリ尿素膜を形成した。

【0049】次に、保護膜形成室14と紫外線処理室15との間のゲートバルブ16を開き、ポリ尿素膜を形成した基板2を紫外線処理室15内に搬送系17で搬送した後、保護膜形成室14と紫外線処理室15との間のゲートバルブ16を閉じた。

【0050】そして、紫外線処理室15内を真空排気系45により圧力0.67Pa(5×10^{-3} Torr)を維持した状態で、紫外線ランプ46より中心波長254nm、10Wの光(紫外線)をポリ尿素膜に30分間照射して、図1に示す2層構造のポリ尿素保護膜7を備える有機EL素子1を作成した。

【0051】次に、紫外線処理室15内より有機EL素子1を取り出した。

【0052】この有機EL素子1へ7VのDC電圧を印加したところ緑色の発光が確認された。また、この有機EL素子1に定電流密度10mA/cm²、初期輝度600cd/m²、大気中の条件下で駆動させ、経時変化を調べたところ、1000時間後に330cd/m²の面状発光を保っていた。この時、TPDの結晶化に伴うダークスポットが観察された以外は、素子の劣化は見られなかった。

【0053】比較例1

前記実施例1に準じてポリ尿素保護膜なしの有機EL素子を作成し、この有機EL素子に前記実施例1と同様の条件で駆動させたところ、48時間後にMgAg電極の劣化により消光した。

【0054】実施例2

本実施例は発光層をポリオキサジアゾール膜とし、電子輸送層をAlq₃膜とし、その成膜を成膜室12内の蒸

8

発源24、25と、色素蒸発源22bを用いて行うこととした。

【0055】まず、イソプロパノール中で煮沸洗浄した縦100mm×横100mm×厚さ1.1mmガラス基板(平岡特殊硝子株式会社、商品名コーニング7059)2上に1000Å(0.1μm)のITO(In₂O₃-10wt%SnO₂)膜をスパッタリング法により形成した。

【0056】次に、各室間のゲートバルブ16を閉じた状態で基板2を酸素プラズマ処理室11内に仕込み、搬送系17に取付けた後、酸素プラズマ処理室11内を真空排気系18により圧力6.65Pa(0.05Torr)を維持した状態でRF電極19により50Wで、酸素ガス分圧1.33Pa(0.01Torr)で、基板2に酸素プラズマ処理を施した。

【0057】酸素プラズマ処理室11と成膜室12との間のゲートバルブ16を開き、酸素プラズマ処理を施した基板2を成膜室12内に搬送系17で搬送した後、酸素プラズマ処理室11と成膜室12との間のゲートバルブ16を閉じた。

【0058】そして、成膜室12内を真空排気系20により圧力 1.33×10^{-3} Pa(1×10^{-5} Torr)を維持した状態で、蒸発源24内の原料モノマーU(5-ジフェニルアミノ-1,3-ジカルボニルクロライドベンゼン:以下TPA-3,5DCという)の温度を熱電対29で測定しながらヒーター23で108℃に加熱すると共に、蒸発源25内の原料モノマーV(テレフタル酸ジヒトラジド:以下TPDHという)を熱電対30で測定しながらヒーター23で225℃に加熱し、TPA-3,5DC:TPDHのモノマー組成比が1:1となるように夫々の蒸発レートを設定後、シャッター28の開閉操作によりTPA-3,5DCとTPDHを蒸発させて、膜厚モニター(図示せず)により基板2上のITO膜3上に50Å(0.005μm)/分の析出速度で膜厚700Å(0.07μm)に堆積させながら重合させてポリオキサジアゾールの前駆体のポリヒドラジド膜を形成した。この前駆体のポリヒドラジド膜にシースヒーター26により300℃の熱処理を施して発光層4として膜厚500Å(0.05μm)のポリオキサジアゾール膜を得た。

【0059】続いて、ヒーター21bで色素蒸発源22b内の色素原料TのAlq₃を250℃に加熱し、所定の蒸発レートを設定した後、シャッター27bの開閉操作によりAlq₃を蒸発させて発光層4上に電子輸送層5として膜厚500Å(0.05μm)のAlq₃を堆積した。

【0060】次に、成膜室12と陰極形成室13との間のゲートバルブ16を開き、発光層4と電子輸送層5を成膜した基板2を陰極形成室13内に搬送系17で搬送した後、成膜室12と陰極形成室13との間のゲートバルブ16を閉じた。

【0061】そして、陰極形成室13内を真空排気系31により圧力 1.33×10^{-4} Pa(1×10^{-6} Torr)を維持した状態で、ヒーター32で蒸発源33内のMgを450~480℃

に加熱すると共に、蒸発源34内のAgを650~700℃に加熱し、Mg:Ag=10:1の原子比になるように夫々の蒸発レートを設定後、シャッター35並びにシャッター36の開閉操作によりMgとAgを蒸発させて電子輸送層5上に膜厚2000Å(0.2μm)のMg-Agから成る陰極6を堆積した。

【0062】次に、陰極形成室13と保護膜形成室14との間のゲートバルブ16を開き、陰極6を形成した基板2を保護膜形成室14内に搬送系17で搬送した後、陰極形成室13と保護膜形成室14との間のゲートバルブ16を閉じた。

【0063】そして、保護膜形成室14内を真空排気系37により圧力を圧力 1.33×10^{-3} Pa(1×10^{-5} Torr)を維持した状態で、蒸発源39内の原料モノマーY(MDA)の温度を熱電対43で測定しながらヒーター38で100℃に加熱すると共に、蒸発源40内の原料モノマーZ(MDI)の温度を熱電対44で測定しながらヒーター38で70℃に加熱し、MDA:MDIのモノマー組成比が1:1となるように夫々の蒸発レートを設定後、シャッター41の開閉操作によりMDAとMDIを蒸発させて、膜厚モニター42により陰極6上に300Å(0.03μm)/分の析出速度で膜厚10000Å(1μm)に堆積させた後、陰極6上で重合させてポリ尿素膜を形成した。

【0064】次に、保護膜形成室14と紫外線処理室15との間のゲートバルブ16を開き、ポリ尿素膜7を形成した基板2を紫外線処理室15内に搬送系17で搬送した後、保護膜形成室14と紫外線処理室15との間のゲートバルブ16を閉じた。

【0065】そして、紫外線処理室15内を真空排気系45により圧力0.67Pa(5×10^{-3} Torr)を維持した状態で、紫外線ランプ46より中心波長254nm、10Wの光(紫外線)をポリ尿素膜に30分間照射して、図1に示す2層構造のポリ尿素保護膜7を備える図1に示す有機EL素子1を作成した。

【0066】次に、紫外線処理室15内より有機EL素子1を取り出した。

【0067】この有機EL素子1へ10VのDC電圧を印加したところ青緑色の発光が確認された。

【0068】また、この有機EL素子1に定電流密度10mA/cm²、初期輝度300cd/m²、大気中の条件下で駆動させ、経時変化を調べたところ、1000時間後に120cd/m²の面状発光を保っていた。この時、発光層、電子輸送層およびMgAg電極の劣化に伴うダークスポットは観察されなかった。

【0069】比較例2

前記実施例2に準じてポリ尿素保護膜なしの有機EL素子を作成し、この有機EL素子に前記実施例2と同様の条件で駆動させたところ、25時間後にMgAg電極の劣化により消光した。

【0070】実施例3

本実施例は有機化合物膜が発光層のみの単層構造の例で、発光層としては、スチルベン構造を有するポリ尿素膜の成膜と同時に正孔輸送性色素のTPDを蒸発させてポリ尿素中にTPDを分散させた膜とし、その成膜を成膜室12内の蒸発源24、25と色素蒸発源22bを用いて行うこととした。

【0071】前記実施例1、2と同様に、ITO膜を形成して酸素プラズマ処理を施した基板2を成膜室12へ搬送し、成膜室12内で、蒸発源24内の原料モノマーUのMDIを60℃に加熱すると共に、蒸発源25内の原料モノマーVの4-アミノ-4'-(N,N-ジメチルアミノ)スチルベンを135℃に加熱し、更に色素蒸発源22b内の色素原料TのTPDを180℃に加熱してシャッター27b、28を開き、基板2上のITO膜3上に発光層として膜厚1000Å(0.1μm)のスチルベン構造を有するポリ尿素中にTPDを分散させた膜を形成した。

【0072】続いて、前記実施例1、2と同様に、発光層上に陰極およびポリ尿素保護膜を形成し、ポリ尿素保護膜を備える有機EL素子を作成した。

【0073】この有機EL素子に定電流密度10mA/cm²、初期輝度200cd/m²、大気中の条件下で駆動させ、経時変化を調べたところ、1000時間後に120cd/m²の面状発光を保っていた。

【0074】比較例3

前記実施例3に準じてポリ尿素保護膜なしの有機EL素子を作成し、この有機EL素子に前記実施例3と同様の条件で駆動させたところ、12時間後にMgAg電極の劣化により消光した。

【0075】実施例4

本実施例は有機化合物膜が正孔輸送層/発光層/電子輸送層から成る3層構造の例で、正孔輸送層としてTPD膜、発光層としてスチルベン構造を有するポリ尿素膜、電子輸送層としてAlq₃膜を用いた。

【0076】前記実施例1、2と同様に、ITO膜を形成して酸素プラズマ処理を施した基板2を成膜室12へ搬送し、成膜室12内で、まず、蒸発源22a内の色素原料TのTPDを220℃に加熱してシャッター27aを開き、基板2上のITO膜3上に正孔輸送層として膜厚400Å(0.04μm)のTPD膜を堆積した。

【0077】次に、蒸発源24内の原料モノマーUのMDIを60℃に加熱すると共に、蒸発源25内の原料モノマーVの4-アミノ-4'-(N,N-ジメチルアミノ)スチルベンを135℃に加熱してシャッター28を開き、正孔輸送層の上に発光層として膜厚200Å(0.02μm)のスチルベン構造を有するポリ尿素膜を堆積した。

【0078】次に、蒸発源22b内の色素原料TのAlq₃を280℃に加熱してシャッター27bを開き、基板2上の発光層の上に電子輸送層としてAlq₃膜を300Å(0.03μm)を堆積した。

【0079】続いて、前記実施例1、2と同様に、基板

2上の電子輸送層上に陰極およびポリ尿素保護膜を形成し、ポリ尿素保護膜を備える有機EL素子を作成した。

【0080】この有機EL素子に定電流密度10mA/cm²、初期輝度800cd/m²、大気中の条件下で駆動させ、経時変化を調べたところ、1000時間後に350cd/m²の面状発光を保っていた。

【0081】比較例4

前記実施例4に準じてポリ尿素保護膜なしの有機EL素子を作成し、この有機EL素子に前記実施例4と同様の条件で駆動させたところ、30時間後にMgAg電極の劣化により消光した。

【0082】前記実施例ではポリ尿素保護膜となるポリ尿素膜の形成を蒸着重合法で行ったが、キャスト法、スピンコート法で形成するようにしてもよい。

【0083】また、前記図2装置では酸素プラズマ処理室11、有機化合物膜の成膜室12、陰極形成室13、保護膜形成室14、紫外線処理室15を夫々独立させると共に並設し、各室をゲートバルブ16で仕切るようにしたが、装置全体を一つの真空装置に構成し、該真空装置内に酸素プラズマ処理室、有機化合物膜の成膜室、陰極形成室、保護膜形成室、紫外線処理室を収容し、各室間を開閉自在の仕切壁で仕切った装置としてもよい。

【0084】また、前記実施例ではポリ尿素保護膜の形成を保護膜形成室で行うようにしたが、ポリ尿素保護膜の形成を有機化合物膜の成膜室12で行うようにしてもよい。

【0085】勿論、基板の酸素プラズマ処理、保護膜への紫外線照射処理を他のチャンパー（真空処理室）内で行うことも可能である。

【0086】従来のCaO、MgO等の酸化金属を陰極の保護膜として用いる場合は、良質の保護膜を得るには、保護膜の形成時に基板を300~400℃のような温度に加熱する必要があるが、本発明ではポリ尿素保護膜の形成を室温で行えるためにポリ尿素膜の成膜時の発熱に伴う素子の劣化が大幅に低減することが出来る。

【0087】

【発明の効果】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子によるときは、陰極の上にポリ尿素保護膜が形成されているので、陰極の腐食を耐水性、耐熱性、耐久性に優れたポリ尿素保護膜で防止することが出来るから、陰極の腐食による素子の劣化を防止出来て、長寿命の有機エレクトロルミネッセンスを提供することが出来る効果がある。

【0088】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素

子の製造方法によるときは、陰極上へのポリ尿素保護膜の形成を蒸着重合法でポリ尿素膜を成膜し、その後該ポリ尿素膜に紫外線を照射するようにしたので、オリゴマー状態のポリ尿素膜を架橋して網目構造状の耐水性、耐熱性、耐久性に優れた高分子化された高分子膜に改質することが出来るから、陰極の腐食をポリ尿素保護膜で防止した長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子を極めて容易に製造することが出来る方法を提供する効果がある。また、ポリ尿素保護膜の形成を室温で行えるためにポリ尿素膜の成膜時の発熱に伴う素子の劣化が大幅に低減することが出来る。

【0089】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造装置によるときは、有機化合物膜の成膜室と、陰極形成室と、陰極上へのポリ尿素の原料モノマーを蒸発させる蒸発源を備えた保護膜形成室と、陰極上のポリ尿素膜に紫外線を照射する紫外線処理室を保護膜形成室とをゲートバルブを介して連設するようにしたので、陰極の形成に引き続いて、陰極上へのポリ尿素保護膜の形成を連続して行えるから、陰極の腐食をポリ尿素保護膜で防止した長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子を極めて容易に製造することが出来る装置を提供する効果がある。

【図面の簡単な説明】

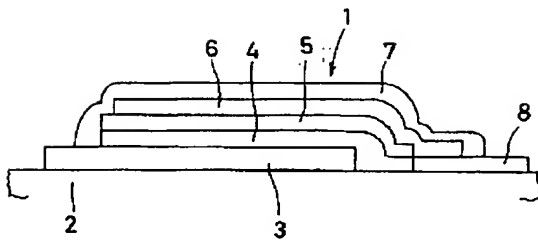
【図1】 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の1実施例の説明側面図、

【図2】 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造装置の1実施例の説明線図。

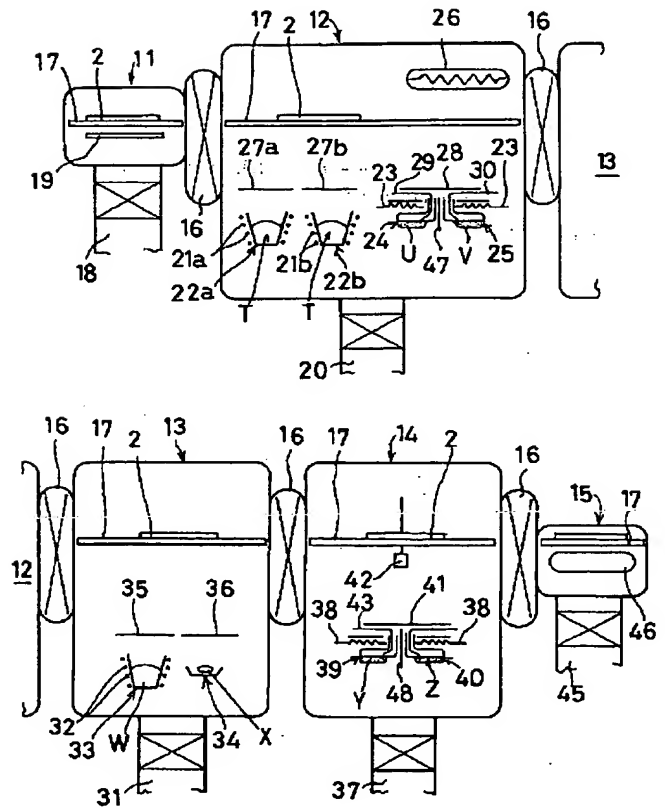
【符号の説明】

1 有機エレクトロルミネッセンス素子、 2 基板、 3 陽極、 4 正孔輸送層（または発光層）、 5 発光層（または電子輸送層）、 6 陰極、 7 ポリ尿素保護膜、 8 取出電極、 11 酸素プラズマ処理室、 12 成膜室、 13 陰極形成室、 14 保護膜形成室、 15 紫外線処理室、 16 ゲートバルブ、 17 搬送系、 18、20、31、37、45 真空排気系、 19 RF電極、 22a、22b 色素蒸発源、 24、25 有機物蒸発源、 33、34 陰極材料蒸発源、 39、40 保護膜蒸発源、 46 紫外線ランプ、 T 色素原料、 U、V 有機物原料モノマー、 W、X 陰極原料、 Y、 Z 保護膜原料モノマー。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H 0 5 B 33/10
33/26

識別記号

庁内整理番号

F I-

H 0 5 B 33/10
33/26

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ ~~LINES~~ OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.